

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003092146
PUBLICATION DATE : 28-03-03

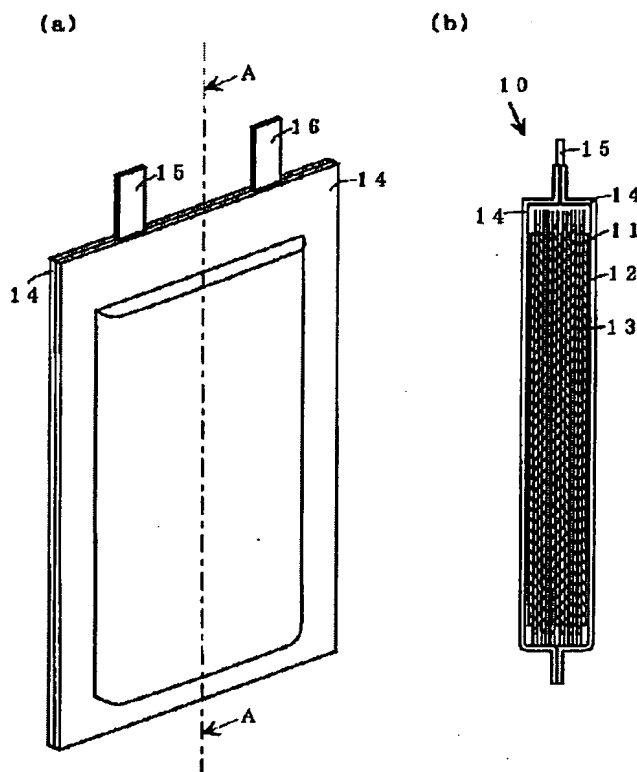
APPLICATION DATE : 19-09-01
APPLICATION NUMBER : 2001284895

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : UBUKAWA SATOSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND ITS
MANUFACTURING METHOD



ABSTRACT : **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with lithium manganate in a positive electrode without causing uneven thermal polymerization even if an electrolytic solution prepared by dissolving a solute in a mixed solvent containing cyclic carbonate and chain carbonate is solidified by the use of a thermally polymerizing polymer material.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided, in an armoring body 14, with the positive electrode 11 containing the spinel type lithium manganate, a negative electrode 12 containing a negative electrode active material capable of inserting and desorbing lithium ions, a separator 13 for separating them, and a gel electrolyte. The gel electrolyte is formed by polymerizing and gelatinizing, by the use of a thermally polymerizing monomer material, the electrolytic solution prepared by dissolving the solute comprising a lithium salt in the mixed solution containing the cyclic carbonate and chain carbonate. On at least one of the surfaces of the positive electrode 11 and the negative electrode 12, a coating of lithium carbonate produced by reaction of gaseous carbon dioxide dissolved in the electrolytic solution with the electrolytic solution is formed.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-92146

(P2003-92146A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ページ数* (参考)

H 0 1 M 10/40
4/02

H 0 1 M 10/40
4/02

B 5 H 0 2 9
B 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-284895 (P2001-284895)

(22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

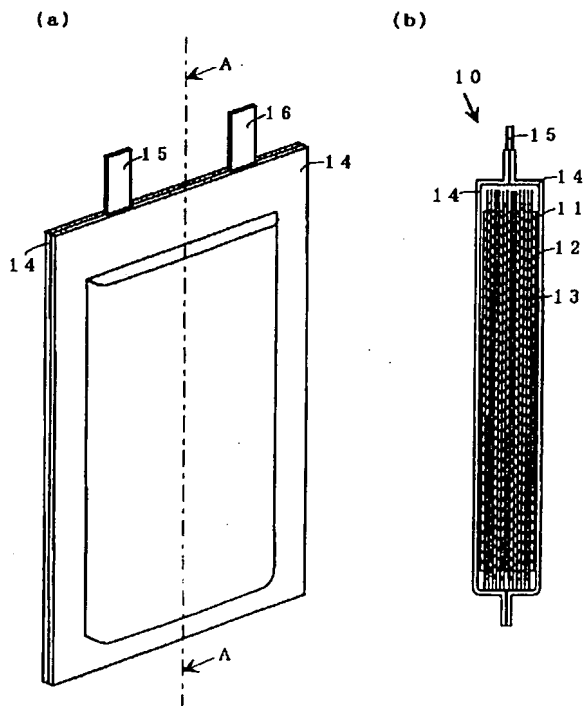
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マンガン酸リチウムを正極に備え、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に溶質を溶解させた電解液を熱重合性高分子材料で硬化させても、不均一な熱重合が生じない非水電解質二次電池を提供できるようにする。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、スピネル型マンガン酸リチウムを含有する正極11と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極12と、これらを隔離するセパレータ13と、ゲル状電解質とを外装体14内に備えている。そして、ゲル状電解質は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解させた電解液を熱重合性のモノマー材料で重合しゲル化させて形成されているとともに、正極11あるいは負極12の少なくとも一方の表面は電解液に溶解された炭酸ガスと電解液との反応により生成された炭酸リチウムの被膜が形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えた非水電解質二次電池であって、

前記ゲル状電解質は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解させた電解液を熱重合性のモノマー材料で重合しゲル化させて形成されているとともに、

前記正極あるいは前記負極の少なくとも一方の表面は前記電解液に溶存させた炭酸ガスと該電解液との反応により生成された炭酸リチウムの被膜が形成されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記電解液に溶解させたリチウム塩からなる溶質は少なくとも LiPF_6 を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記スピネル型マンガン酸リチウムはマンガンの一部がマグネシウム、ホウ素、フッ素、アルミニウム、コバルト、ジルコニウム、チタン、ニッケルから選択される少なくとも1種の元素で置換された置換スピネル型マンガン酸リチウムであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記環状カーボネートはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートの少なくとも1種から選択されるとともに、前記鎖状カーボネートはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの少なくとも1種から選択されることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記熱重合性のモノマー材料を重合した高分子はポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、あるいはこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記モノマーはポリプロピレングリコールジアクリレートであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極と前記負極との間に前記セパレータを介在させて電極群を形成した後、該電極群を外装体内に収容する電極群収容工程と、

環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に、リチウム塩からなる溶質と熱重合性のモノマー材料を溶解させて電解液を調製する電解液調製工程と、

前記電極群が収容された外装体内に炭酸ガスの雰囲気で行う前記電解液を注液する注液工程と、

前記外装体内に注液された電解液を減圧の雰囲気で行う前記電極群に含浸させる減圧含浸工程と、

前記電解液に溶解された前記熱重合性のモノマー材料を加熱により重合しゲル化させるゲル化工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項8】 前記減圧含浸工程を不活性ガスの雰囲気で行うようにしたことを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項9】 スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極と前記負極との間に前記セパレータを介在させて電極群を形成した後、該電極群を外装体内に収容する電極群収容工程と、

環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に、リチウム塩からなる溶質と熱重合性のモノマー材料を溶解させて電解液を調製する電解液調製工程と、前記電極群が収容された外装体内に前記電解液を注液する注液工程と、

前記外装体内に注液された電解液を減圧でかつ炭酸ガスの雰囲気で行う前記電極群に含浸させる減圧含浸工程と、前記電解液に溶解された前記熱重合性のモノマー材料を加熱により重合しゲル化させるゲル化工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項10】 前記注液工程を不活性ガスの雰囲気で行うようにしたことを特徴とする請求項9に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項11】 スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、前記正極と前記負極との間に前記セパレータを介在させて電極群を形成した後、該電極群を外装体内に収容する電極群収容工程と、

環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に、リチウム塩からなる溶質と熱重合性のモノマー材料と炭酸ガスを溶解させて電解液を調製する電解液調製工程と、

前記電極群が収容された外装体内に前記炭酸ガスが溶解された電解液を注液する注液工程と、

前記外装体内に注液された電解液を減圧の雰囲気で行う前記電極群に含浸させる減圧含浸工程と、

前記電解液に溶解された前記熱重合性のモノマー材料を加熱により重合しゲル化させるゲル化工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項12】 前記注液工程および前記減圧含浸工程を不活性ガスの雰囲気で行うようにしたことを特徴とする請求項11に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル型マンガ酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを挿入・脱離できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有複合酸化物を正極材料とするリチウムイオン電池で代表される非水電解質二次電池 (リチウム二次電池) が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化され、市販もされるようになった。

【0003】最近になって、優れた放電特性を維持しながら使用する機器での使用形態の自由度が大きいリチウム二次電池が要求されるようになった。特に、薄型化が可能で、液漏れがなく、軽量で、質量エネルギー密度に優れた小型リチウム二次電池が要望されるようになった。このような背景にあって、熱重合性のモノマー材料を加熱することにより、電解液をゲル化 (硬化) させたポリマー電解質を備えたリチウム二次電池、いわゆるリチウムポリマー二次電池が実用化されるようになった。この種のリチウムポリマー二次電池は、電解液にモノマー材料を含有させて、このモノマー材料を熱硬化させた点において、従来のリチウム二次電池とは異なるのみで、電池構成や製造工程および使用する材料は従来のリチウム二次電池とほぼ類似している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、リチウム二次電池用電解液に用いられる溶媒としては、電池内で還元分解されにくくて、かつ極性が高く、イオン導電性を確保しやすい環状カーボネートを用いることが必須となっている。しかしながら、環状カーボネートは、環状構造に由来して自由度が少なく、分子間力が強いいため、粘度が非常に強くて、電極群の内部に含液しにくいという欠点を有している。このため、分子間力が弱く、粘性が小さい鎖状 (非環状) カーボネートを混合した混合溶媒を用いるようにしている。この鎖状カーボネートは、極性が環状カーボネートより高くないため、イオン導電性を確保することができないが、鎖状構造に由来して自由度が大きいため、分子間力が弱くて、粘性が小さ

いという長所を有する。

【0005】ところが、リチウムポリマー二次電池においては、電解液中にポリマー材料を含有させるため、電解液の粘度が上昇して、リチウム二次電池に比較して電極群の内部に電解液が含液しにくいという問題があった。このため、電解液の構成には、粘度が低い鎖状カーボネート系の低沸点溶媒種を多く含有させる必要がある。しかしながら、鎖状カーボネート系に代表される低沸点溶媒種は、溶媒種自体が還元分解されやすく、電池内にガスを発生しやすいという問題が生じた。

【0006】また、リチウム二次電池は、充電初期に電池材料 (主として負極材料) の不可逆効率分の副反応が生じて、ガスが発生することが知られている。この場合、発電要素を収容する外装体に鉄缶やアルミニウム缶などのハードケースが用いられるリチウム二次電池においては、電池膨れを起こすような問題を比較的生じ難い。しかしながら、リチウムポリマー二次電池においては、アルミニウム製のラミネートフィルムなどのソフトケースが用いられるため、発生したガスの圧力により電池膨れを招来し、使用する機器に悪影響を及ぼすという問題を生じた。

【0007】特に、マンガ酸リチウムを正極活物質として用いたリチウムポリマー二次電池においては、負極材料のみでなく、正極材料のマンガ酸リチウムも電解液の分解に関与して、ガスが非常に多く発生するという問題があった。これは、マンガ酸リチウムは酸に弱いために、電解液中にわずかに存在する水分が LiPF_6 等の溶質と反応して生じた HF などの強酸と反応するためである。このため、マンガ酸リチウムの結晶中からマンガンが溶解して、溶解したマンガンが負極上で電解液と絡んで反応することにより、ガスが発生しているものと推定される。

【0008】この場合、リチウム二次電池においては電解液に流動性があるため、電池内でガスが発生しても電極間にガスが滞留することはない。しかしながら、リチウムポリマー二次電池においては、電解液がゲル化により硬化、固化されているため、発生したガスが電極間に固定化されて、充放電不良を招くなどの重大な問題が発生した。これは、硬化前に高粘度の溶媒中で発生したガスが、電極間に存在した状態で硬化 (ゲル化) する、いわゆる「ガス噛み」現象が生じたためである。このため、正極とセパレータとの間、あるいはセパレータと負極との間に電解液 (この場合は、ゲル化した電解液) が存在しない部分が生じる。すると、その後に充放電を行っても、均一な電池反応を行うことができなくて、充放電不良が生じて電池特性が低下したためである。

【0009】そこで、本発明は上述した問題点を解決するためになされたものであって、マンガ酸リチウムを正極活物質として備え、かつ環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に溶質を溶解させた電解液を

熱重合性のモノマー材料でゲル化（硬化）させても、熱重合の不均一性が生じない非水電解質二次電池を提供できるようにすることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、スピネル型マンガ酸リチウムを正極活物質として含有する正極と、リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質を含有する負極と、これらの正極と負極を隔離するセパレータと、ゲル状電解質とを外装体内に備えている。そして、ゲル状電解質は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒にリチウム塩からなる溶質を溶解させた電解液を熱重合性のモノマー材料で重合しゲル化させて形成されているとともに、正極あるいは負極の少なくとも一方の表面は電解液に溶解された炭酸ガスと電解液との反応により生成された炭酸リチウムの被膜が形成されていることを特徴とするものである。

【0011】ここで、電解液に溶存した炭酸ガスは、電解液の溶質であるリチウム塩が解離したリチウムイオンと反応して、正極や負極表面上に薄い炭酸リチウムの無機質被膜を形成する。この炭酸リチウムの被膜は、負極上の活性な官能基（ $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 等）をコーティングするため、一方の溶媒の鎖状カーボネートが活性な官能基により分解されることが防止できるようになる。この結果、モノマー材料の熱重合時に「ガス噛み」現象が生じることが防止でき、熱重合の不均一性が生じない非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【0012】また、電解液に溶存した炭酸ガスは、電解液中の極性溶媒などに溶存していた酸素を追い出して熱重合するため、均一な熱重合が可能になって、均一性に優れたゲル状電解質（ポリマー電解質）が得られる。これは、電解液中の極性溶媒に配位した酸素が、酸素よりは配位力が強い炭酸ガスにより置換されたためと考えられる。そして、均一性に優れたゲル状電解質（ポリマー電解質）を備えることにより、エネルギー密度、サイクル特性、負荷特性、温度特性が向上した非水電解質二次電池が得られるとともに、安全性に優れ、かつ高温保存時においてもガスの発生が抑制された非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0013】この場合、 LiPF_6 を電解液の溶質として用いると、 LiPF_6 は HF のような強酸を発生する。すると、 HF は酸に弱い鎖状カーボネートと反応して、鎖状カーボネートを分解してガスを発生するため、「ガス噛み」に起因する硬化むらが生じる。ところが、正極や負極表面上に薄い炭酸リチウムの無機質被膜が形成されていると、鎖状カーボネートが分解されることが防止できるようになる。このことから、特に、 HF のような強酸を発生させる頻度が高い LiPF_6 を溶質として用いる電解液に炭酸ガスを溶存させると、硬化むらを防止する効果を充分に発揮させることが可能となるので

好ましい。

【0014】なお、正極活物質に用いるスピネル型マンガ酸リチウムとしては、マンガ酸リチウムの一部をマグネシウム（ Mg ）、ホウ素（ B ）、フッ素（ F ）、アルミニウム（ Al ）、コバルト（ Co ）、ジルコニウム（ Zr ）、チタン（ Ti ）、ニッケル（ Ni ）から選択される少なくとも1種の元素で置換もしくは添加したスピネル型マンガ酸リチウムを用いるのが好ましい。

【0015】また、電解液の溶媒としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いることが必須になる。しかしながら、環状カーボネートと鎖状カーボネートの溶媒種については、特に限定されるものではないが、環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートの少なくとも1種から選択して用いるのが好ましい。また、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの少なくとも1種から選択して用いるのが好ましい。

【0016】さらに、熱重合性のモノマー材料としては、特に、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの末端基がアクリレートであるモノマー材料を用いるのが好ましい。また、熱重合性のモノマー材料を重合した高分子は、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、あるいはこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子を用いるのが望ましい。

【0017】そして、上述した構造の非水電解質二次電池を得るため、本発明の非水電解質二次電池の製造方法は、正極と負極との間にセパレータを介在させて電極群を形成した後、この電極群を外装体内に収容する電極群収容工程と、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒に、リチウム塩からなる電解質と熱重合性のモノマー材料を溶解させて電解液を調製する電解液調製工程と、電極群が収容された外装体内に炭酸ガスの雰囲気中で電解液を注液する注液工程と、外装体内に注液された電解液を減圧の雰囲気中で電極群に含浸させる減圧含浸工程と、電解液に溶解された熱重合性のモノマー材料を加熱によりゲル化して重合させるゲル化工程とを備えるようにしている。

【0018】このように、炭酸ガスの雰囲気中で電解液を注液する注液工程を備えると、炭酸ガスは電解液中に溶存されるようになる。これにより、減圧含浸工程において、電解液を減圧の雰囲気中で電極群に含浸させると、正極の表面あるいは負極の表面もしくはこれらの両極の表面に炭酸リチウムの被膜が形成されることとなる。このため、後の硬化工程において、熱重合性のモノマー材料を加熱、硬化させても、「ガス噛み」に起因する硬化むらが生じることが防止できるようになる。

【0019】この場合、注液工程を炭酸ガスの雰囲気で行うことに代えて、減圧含浸工程を炭酸ガスの雰囲気

行うようにしても、炭酸リチウムの被膜を両極の少なくとも一方に形成できるようになって、同様な効果を奏することができる。また、予め、炭酸ガスをバブリングなどにより電解液中に溶存させるようにした後、この電解液を注液、含浸させるようにしても、炭酸リチウムの被膜を両極の少なくとも一方に形成できるようになって、同様な効果を奏することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】について、本発明の実施の形態を図1に基づいて以下に説明するが、本発明はこの実施の形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜実施が可能である。なお、図1は本発明の非水電解質電池の一例を模式的に示す図であり、図1(a)は外形形状を模式的に示す斜視図であり、図1(b)は、図1(a)のA-A断面を示す断面図である。

【0021】1. 非水電解質二次電池

本発明の非水電解質二次電池10は、図1に示すように、スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とする正極11と、黒鉛を負極活物質とする負極12と、これらの両極の間にポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ13を介在させた電極群を備えている。そして、扁平状に押しつぶした電極群をアルミニウムラミネートフィルムからなる外装体14内に収容するようにしている。また、正極11から延出した正極リード(図示せず)は正極端子15に接続されており、負極12から延出した負極リード(図示せず)は負極端子16に接続されており、外装体14の上部開口部は液密に封止されている。

【0022】この外装体14内にはゲル化された電解液が充填されている。電解液としては、エチレンカーボネート(EC:環状カーボネート)とジエチルカーボネート(DEC:鎖状カーボネート)を3:7の容積比で混合した混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解させたものを使用している。また、電解液中には、熱重合性モノマー材料としてのポリプロピレングリコールジアクリレート(分子量が300程度のもの)と、重合開始剤としての t -ヘキシルパーオキシビバレートが添加(添加量は5000ppm)されている。そして、この電解液を外装体14内に充填した後、50℃で3時間加熱し、ポリプロピレングリコールジアクリレートを熱重合して、ゲル化(硬化)するようにしている。

【0023】ここで、本発明の重要な特徴は、負極12の表面あるいは正極11の表面もしくはこれら両極11、12の表面に、後述するように上記電解液に溶存した炭酸ガスと電解液との反応により生成された炭酸リチウムの被膜が形成されていることにある。電極の表面に炭酸リチウムの被膜が形成されていると、この被膜は負極上の活性な官能基($-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{OH}$ 等)

をコーティングする。このため、活性な官能基により電解液の溶媒が分解されることが防止できるようになって、ガスの発生を防止できるようになる。この結果、モノマー材料の熱重合時に「ガス噛み」現象が生じることが防止でき、均一に熱重合されるようになる。

【0024】なお、正極活物質と用いるスピネル型マンガン酸リチウムとしては、マンガン酸リチウムの一部をマグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、フッ素(F)、アルミニウム(Al)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)から選択される少なくとも1種の元素で置換もしくは添加したスピネル型マンガン酸リチウムを用いるのが望ましい。また、負極活物質としては、上述した黒鉛以外に、グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、およびこれらの混合物が使用でき、リチウムイオンを挿入・脱離可能な物質であれば、特に制限はない。

【0025】また、電解液の溶媒としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートが混合された混合溶媒を用いる必要がある。そして、環状カーボネートとしては、上述したエチレンカーボネート(EC)以外に、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)の少なくとも1種から選択して用いればよい。また、鎖状カーボネートとしては、上述したジエチルカーボネート(DEC)以外に、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネートの少なくとも1種から選択して用いればよい。

【0026】また、電解液の溶質としては、上述した LiPF_6 以外に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ (但し、 $1 \leq x \leq 6$ 、 $n=1$ または2)等から選択して用い、これらの1種あるいは2種以上を混合して使用できる。なお、リチウム塩の添加量としては電解液1リットル当たり0.2~1.5モル(0.2~1.5モル/l)が望ましい。

【0027】さらに、熱重合性のモノマー材料としては、特に、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの末端基がアクリレートであるモノマー材料を用いるのが好ましい。また、熱重合性のモノマー材料を重合した高分子は、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、あるいはこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子を用いるのが望ましい。なお、熱重合性高分子材料と電解液の質量比は、イオン伝導性や電解液の保液性を考慮すると、1:6~1:25の範囲になるようにするのが望ましい。また、電池の形状は上述した薄型以外に、角形であっても、円筒型であってもどのような形状でも良いし、そのサイズについても特に制限はない。

【0028】2. 非水電解質二次電池の作製

このように構成される非水電解質二次電池10の作製手

順について、以下に詳細に説明する。なお、図2は、本発明の非水電解質二次電池10を作製するための工程手順の概略を示している。図2において、本発明の非水電解質二次電池10は、まず、正極11及び負極12を作製する電極作製工程を行った後、これらの両極11、12間にセパレータ13を介在させて巻回して電極群にする巻取工程を行った後、電極群を乾燥させる乾燥工程を行う。ついで、電極群を収容した外装体をドライボックス内に配置する。この後、ドライボックス内で、外装体内に電解液を注液する注液工程と、注液した電解液を減圧の雰囲気中で電極群内に含浸させる含浸工程と、外装体の開口部を仮封止する仮封止工程を行う。

【0029】ついで、仮封止された外装体を加熱して電解液中に存在する熱重合性モノマー材料をゲル化して熱硬化させた後、エージングする熱硬化・エージング工程を行う。最後に、外装体を本封止する本封止工程を経て完成電池となる。なお、本発明においては、電解液中に炭酸ガスを溶存させる手段として、注液工程を炭酸ガスの雰囲気中で行う方法や、含浸工程を炭酸ガスの雰囲気中で行う方法や、予めバブリングなどにより電解液中に溶存させる方法を採用している。以下においては、本発明の非水電解質電池の具体的ないくつかの実施例について説明するが、本発明の効果を明らかにするため、種々の比較例についても併せて説明する。

【0030】(1) 実施例1

正極活物質としてのマンガンの一部がマグネシウム(Mg)で置換され、かつ硼素(B)が添加されたスピネル型マンガネートリチウム($\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.98}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4\text{B}_{0.01}$)と、炭素導電剤としてのグラファイト粉末を混合(例えば、質量比で92:5)して正極合剤粉末とした。ついで、得られた正極合剤粉末を混合装置(例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置(AM-15F))内に充填した。これを、毎分1500回の回転数(1500rpm)で10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合した。

【0031】この後、フッ素樹脂系結着剤を一定の割合(例えば、質量比で97:3)で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延し、所定の形状に切断して正極11を作製した。なお、正極合剤粉末を混合するに際して、メカノフュージョン装置を用いることなく、正極合剤粉末をそのまま用いてスラリー状態で混合してもよい。また、他の方法で混合するようにしてもよい。

【0032】一方、負極活物質として(002)面の面間隔(d_{002})が0.336nmで、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200nmで平均粒径が20 μm の塊状黒鉛(2950℃で焼成した人造黒鉛)の粉末を用いた。この黒鉛粉末と、スチレン系結着剤とを一定の割合(例えば、質量比で98:2)で混合し、これに水を

添加、混合して負極合剤とした。この後、この負極合剤を銅箔からなる負極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延し、所定の形状に切断して負極12を作製した。

【0033】また、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を3:7の容積比で混合した混合溶媒に、1モルの六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させて電解液($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$)を調製した。ついで、この電解液に熱重合性のモノマー材料としてのポリプロピレングリコールジアクリレート(分子量が300程度のもの)を、電解液との質量比が15:1となるように添加するとともに、重合開始剤として α -ヘキシルパーオキシビバレートを5000ppm添加して、混合電解液を作製した。なお、電解液に添加するモノマー材料の添加量は、イオン伝導性や液保持性の点を考慮すると、電解液に対する質量比が6:1~25:1の範囲になるように添加するのが望ましい。

【0034】ついで、上述のようにして作製した正極11と負極12を用い、これらの間にポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ13を介在させて重ね合わせて渦巻状に巻回した。ついで、これを扁平になるように押しつぶして扁平状の電極群を作製した後、この電極群を所定時間乾燥させた。ついで、電極群をアルミニウムラミネートフィルムよりなる外装体14内に収容した後、これをドライボックス内に配置した。この後、ドライボックス内を炭酸ガスの雰囲気にして、上述のように作製した電解液を外装体14内に注液した。これにより、炭酸ガスは電解液中に溶存することとなる。

【0035】ついで、ドライボックス内を窒素ガスあるいはアルゴンガスに置換して、ドライボックス内を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気にとすると、ドライボックス内を真空ポンプで吸引して、減圧の雰囲気にした。これにより、外装体14内に注液された電解液は電極群内に含浸され、正極11の表面あるいは負極12の表面もしくはこれらの両極11、12の表面に炭酸リチウムの被膜が形成されることとなる。この後、外装体14の開口部を仮封止して、ドライボックスから取り出した。ついで、これを加熱装置内に配置した後、加熱装置内を50℃の温度に保持して3時間加熱した。これにより、熱重合性のモノマー材料であるポリプロピレングリコールジアクリレートは重合して、電解液はゲル化することにより硬化することとなる。ついで、外装体14の開口部を本封止することにより、設計容量が600mAhの実施例1の非水電解質電池Aを作製した。

【0036】(2) 実施例2

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を3:7の容積比で混合した混合溶媒に、1モルのリチウムイミド塩($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)を溶解させて電解液($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)

$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$)を調製した以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを実施例2の非水電解質電池Bとした。

【0037】(3) 実施例3

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を3:7の容積比で混合した混合溶媒に、0.5モル/lの六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) と0.5モル/lのリチウムイミド塩 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$) を溶解させて電解液 ($\text{LiPF}_6+\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を調製した以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを実施例3の非水電解質電池Cとした。

【0038】(4) 実施例4

正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.83}\text{Mg}_{0.94}\text{O}_4\text{B}_{0.01}$) とコバルト酸リチウムとを混合 (質量比で1:1) した混合正極活物質を用いたこと以外は、上述した実施例1と同様に電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を調製した後、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを実施例4の非水電解質電池Dとした。

【0039】(5) 実施例5

実施例1と同様に作製した電極群を外装体14内に収容し、ドライボックス内に配置した後、ドライボックス内を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気にして、上述した実施例1と同様の電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を外装体14内に注液した。ついで、ドライボックス内を炭酸ガスと置換して、ドライボックス内を炭酸ガスの雰囲気にするのと同時に、ドライボックス内を真空ポンプで吸引して、減圧の雰囲気にした。これにより、外装体14内に注液された電解液は電極群内に含浸され、炭酸ガスは電解液中に溶存して、正極11の表面あるいは負極12の表面もしくはこれらの両極11、12の表面に炭酸リチウムの被膜が形成されることとなる。ついで、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを実施例5の非水電解質電池Eとした。

【0040】(6) 実施例6

上述した実施例1と同様に電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を調製した後、上述した実施例1と同様にポリマー材料と重合開始剤を添加して混合電解液とした。これに室温常圧下で炭酸ガスを吹き込む (バブリング) ことにより、電解液中に炭酸ガスが飽和するまで溶存させた。ついで、実施例1と同様に作製した電極群を外装体14内に収容して、これをドライボックス内に配置した後、ドライボックス内を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気にして、この炭酸ガスが溶存した電解液を外装体14内に注液した。これにより、正極11の表面あるいは負極12の表面もしくはこれらの両極11、12の表面に炭酸リチウムの被膜が形成されることとなる。ついで、窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気

ドライボックス内を減圧にして、外装体14内に注液された電解液は電極群内に含浸した後、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを実施例6の非水電解質電池Fとした。

【0041】(7) 比較例1

正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、かつ上述した実施例1と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例1の非水電解質電池Rとした。

【0042】(8) 比較例2

正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いたこと以外は、上述した実施例1と同様に電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を調製した後、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例2の非水電解質電池Sとした。

【0043】(9) 比較例3

正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、かつエチレンカーボネート (EC:環状カーボネート) とプロピレンカーボネート (PC:環状カーボネート) を3:7の容積比で混合した混合溶媒に、1モル/lの六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させて電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{PC}=3:7$) を調製したこと、およびこの電解液の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例3の非水電解質電池Tとした。

【0044】(10) 比較例4

実施例1と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例4の非水電解質電池Uとした。

【0045】(11) 比較例5

比較例3と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}$) を用い、かつこの電解液B4の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液B4に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例5の非水電解質電池Vとした。

【0046】(12) 比較例6

実施例2と同様に調製した電解液 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を用い、かつこの電解液の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解

質電池を作製して、これを比較例6の非水電解質電池Wとした。

【0047】(13) 比較例7

ポリマー材料としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用い、かつ実施例1と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例7の非水電解質電池Xとした。なお、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) は、既に高分子化しているが、これが液を吸収して膨潤することでゲル化するタイプと、高温で電解液と熔融して、冷却することにより、ポリマーネットワーク中に電解液を取り込むタイプの2種類があるが、この例においては後者のものを使用している。

【0048】(14) 比較例8

ポリマー材料としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いたこと以外は、上述した実施例1と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$) を用い、かつ実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例8の非水電解質電池Yとした。なお、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) については、上述と同様な高温で電解液と熔融して、冷却することにより、ポリマーネットワーク中に電解液を取り込むタイプのものを使用している。

【0049】(15) 比較例9

実施例4と同様の正極活物質 ($\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.88}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4\text{B}_{0.01}$ + コバルト酸リチウム) を用い、実施例1と同様に調製した電解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$

$=3:7$) の注液工程および含浸工程を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で行って、電解液に炭酸ガスを溶存させなかったこと以外は、上述した実施例1と同様に非水電解質電池を作製して、これを比較例9の非水電解質電池Zとした。

【0050】3. 充放電試験

ついで、上述のようにして作製した設計容量が600mAhの実施例1～6の電池A～F、および比較例1～9の電池R～Zを用いて、これらの各電池を室温(約25℃)で、600mAの充電電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流で充電した後、4.2Vに到達した後は電流値が30mA以下になるまで定電圧で充電を行った。ついで、室温(約25℃)で10分休止した後、今度は、室温(約25℃)で、600mAの放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、放電時間から初期の放電容量を求めると、下記の表1に示すような結果が得られた。

【0051】また、充電後に、これらの各電池を解体して負極12の表面状態を観察して、負極表面の硬化むらを目視により確認すると、下記の表1に示すような結果が得られた。さらに、実施例1の電池Aと比較例4の電池Uを用いて、上述の充放電を1サイクルとする充電サイクルを繰り返して行った。そして、各サイクル毎の放電容量を求めて、求めた放電容量と初期放電容量との比率を求めると、図4に示すような結果が得られた。なお、表1の負極硬化むらにおいて、「有り」に*印を付したものは硬化むらが多量に発生していたことを示している。

【0052】

【表1】

電池種類	正極活物質	電解液 (リチウム塩/溶媒)	炭酸ガスの溶解時	ポリマー	放電容量 mAh	負極硬化むら
A	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	熱重合	602	なし
B	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	熱重合	600	なし
C	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6+\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	熱重合	601	なし
D	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$ +コハ*ホト量リチウム	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	熱重合	599	なし
E	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	含浸時	熱重合	601	なし
F	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	電解液中	熱重合	602	なし
R	コハ*ホト量リチウム	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	なし	熱重合	601	なし
S	コハ*ホト量リチウム	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	熱重合	599	なし
T	コハ*ホト量リチウム	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{PC}=3:7$	なし	熱重合	554	有り
U	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	なし	熱重合	571	有り*
V	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{PC}=3:7$	なし	熱重合	527	有り*
W	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	なし	熱重合	584	有り
X	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	なし	PVdF	601	なし
Y	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	注液時	PVdF	601	なし
Z	$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2\text{B}_2.0$ +コハ*ホト量リチウム	$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=3:7$	なし	熱重合	583	有り

【0053】4. 試験結果の検討

(1) コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた場合の炭酸ガス溶存の効果コバルト酸リチウムを正極活物質として用い、電解液中に炭酸ガスを溶存しない比較例1の電池Rと、電解液中に炭酸ガスを溶存した比較例2の電池Sを比較すると、いずれの電池も600mAhの設計容量に対して、電池作製上の誤差(例えば、合剤塗布時の質量誤差等)程度しか差異が生じていないことが分かる。このことは、電解液中の炭酸ガスの溶存の有無に関わらず、即ち、電極表面に炭酸リチウムの皮膜が形成されているか否かに関わらず、電池性能を十分に引き出していることを示している。解体した負極においては、ポリマーも均一に硬化されていて、均一に充電されていることが分かった。

【0054】これは、電解液中にわずかに存在する水分が LiPF_6 等のリチウム塩と反応してHFなどの酸を発生し、これが正極活物質と反応して電解液の分解を促進するが、コバルト酸リチウムは酸に対してそれほど敏感ではないため、電解液の分解を促進しないためと考えられる。これらのことから、コバルト酸リチウムを正極活物質として用いた場合には、電解液中に炭酸ガスを溶存させても、電極表面に炭酸リチウムの皮膜を形成させる効果を発揮することはないといえることができる。

【0055】(2) 低沸点溶媒種(鎖状カーボネート系溶媒)の必要性

コバルト酸リチウムを正極活物質として用い、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒(EC+DEC)を用いた比較例1の電池Rと、環状カーボネート同士の混合溶媒(EC+PC)を用いた比較例3の電池Tを比較すると、初期の放電容量が電池Tの方が、電池Rより47mAh低くなっていることが分かる。また、マンガン酸リチウムを正極活物質として用い、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒(EC+DEC)を用いた比較例4の電池Uと、環状カーボネート同士の混合溶媒(EC+PC)を用いた比較例5の電池Vを比較すると、初期の放電容量が電池Vの方が、電池Uより44mAh低くなっていることが分かる。

【0056】これは、環状カーボネートは極性が強いためにイオン伝導性が優れているが、環状という構造上、自由度が少ないために分子間力が高くなる傾向が強く、粘度が非常に高い。このため、環状カーボネート同士の混合溶媒(EC+PC)を用いた比較例3の電池Tおよび比較例5の電池Vにおいては、高充填された電極(正極11及び負極12)内に電解液を十分に浸透させることが難しく、初期放電容量が低下した結果になったと考えられる。なお、電解液を電極内に浸透させやすくする

ために、電池内に界面活性剤を添加することが有効であるが、電池性能に悪影響を与えたり、界面活性剤自体が環境上好ましくないため、有効な手段であるとはいえない。

【0057】一方、鎖状カーボネートは、極性が環状カーボネートほど高くないため、導電性の補助的効果は少ないが、鎖状という構造上、自由度が大きいため分子間力が小さく、粘度が低い。このため、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒（EC+DEC）を用いた比較例1の電池Rおよび比較例4の電池Uにおいては、高充填された電極（正極11及び負極12）内に電解液を十分に浸透させることができるようになって、初期放電容量の低下を抑制できたと考えられる。しかしながら、電解液注液直後の電池内部は非常に還元性が高いため、還元されやすい鎖状カーボネートは容易に分解されてガスを発生する。

【0058】このことは、コバルト酸リチウムを正極活物質とした場合には、上述したようにガス発生を生じないが、マンガン酸リチウムを正極活物質とした場合には、ガスを発生するため重大な問題となる。これは、電解液中にわずかに存在する水分がLiPF₆等のリチウム塩と反応してHFなどの酸を発生し、これが正極活物質のマンガン酸リチウムと反応して電解液の分解を促進するためである。このため、マンガン酸リチウムを正極活物質として用い、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒（EC+DEC）を用いた比較例4の電池Uにおいては、初期放電容量が設計容量よりも29mAhだけ低下した結果になったと考えられる。

【0059】これらのことから、以下の事項が明らかになる。即ち、電池内で熱重合させて電解液をゲル化した非水电解質電池においては、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いることが必須になる。しかしながら、マンガン酸リチウムを正極活物質に用いた場合には、鎖状カーボネートが分解されてガスを発生し、放電容量が低下する。このため、鎖状カーボネートの分解を抑制することが必要になる。そこで、本発明の効果を以下において、詳細に検討する。

【0060】（3）マンガン酸リチウムを正極活物質として用いた場合の炭酸ガス溶存の効果

まず、窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気中で電解液の注液を行って、電解液中に炭酸ガスが溶存していない比較例4の電池Uと、炭酸ガスの雰囲気中で電解液の注液を行って、電解液中に炭酸ガスを溶存させた実施例1の電池Aとを比較する。窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気中で電解液の注液を行った比較例4の電池Uにおいては、設計容量に対して29mAhだけ初期放電容量が低下していることが分かる。また、比較例4の電池Uにおいては、図3に示すように、負極12の至る所に「ガス噛み」に起因する硬化むら12aが発生していることが分かった。

【0061】これは、溶質として用いたLiPF₆が電解液中にわずかに存在する水分と反応してHFなどの強酸を発生させる。すると、酸に特に敏感なマンガン酸リチウムが、発生した酸と反応してマンガンイオンを電解液中に溶出させる。この溶出したマンガンイオンが、負極表面上に点在する-COOH、-NH、-OHなどの活性官能基と電解液を絡めて反応して多量のガスを発生する。そして、電解液中には熱重合性のモノマー材料が存在しているので、粘度が高い状態にある。このため、発生したガスが電極間に滞留して、この状態でモノマーが熱重合して電解液はゲル化することとなる。この結果、正極11-セパレータ13-負極12間に十分に電解液が充填されない状態となって、初期放電容量が低下したと考えられる。

【0062】一方、炭酸ガスの雰囲気中で電解液の注液を行って、電解液中に炭酸ガスを溶存させた実施例1の電池Aにおいては、ほぼ設計容量通りの初期放電容量が得られた。また、図3に示すような「ガス噛み」に起因する硬化むら12aの発生も認められなく、均一に充電されたものとなった。このような結果になった理由は、今のところ、充分には把握できていないが、以下のようには推測できる。即ち、電解液中に溶存した炭酸ガスは、溶質であるLiPF₆のリチウム塩が解離したリチウムイオン（Li⁺）と反応して、正極11の表面や負極12の表面に薄い炭酸リチウムの無機質皮膜を形成する。すると、この皮膜は負極表面上に点在する-COOH、-NH、-OHなどの活性官能基をコーティングするように包み込み、炭酸ガスを溶存させなかった場合のような副反応の進行を阻害し、「ガス噛み」に起因する硬化むら12aの発生を抑制できたと考えられる。

【0063】ここで、図3に示すように、「ガス噛み」に起因する硬化むら12aが形成されると、硬化むら12aの部分は電解液が存在しにくい状態にあるため、この硬化むら12aの周辺にリチウムが析出しやすくなる。そして、析出したリチウムは電解液と副反応してガスを発生させ、正規の充放電反応を阻害して充放電不良が発生する。そして、この状態で充放電サイクルを繰り返すと、充放電不良の箇所が拡大して、充放電サイクル中に急激な劣化が引き起こされる。また、析出したリチウムは100℃付近の温度で異常発熱を引き起こすため、内部燃焼などの異常を引き起こす場合もある。

【0064】このことは、図4の結果が明瞭に示しているということが出来る。即ち、ポリマーの硬化不良が認められる比較例4の電池Uにおいては、充放電サイクルの経過に伴い、充放電不良の箇所が拡大して急激にサイクル特性が劣化している。これに対して、硬化不良が認められない実施例1の電池Aにおいては、均一に重合されているために異常な反応が生じず、単調なサイクル特性劣化の挙動をしている。このことから、マンガン酸リチウムを正極活物質として用いた場合には、電解液中に

炭酸ガスを溶存させることは、ポリマーの均一な重合性を確保する上で非常に有効な手段になるということがで
きる。

【0065】(4) LiPF_6 をリチウム塩として用いた場合の炭酸ガス溶存の効果

LiPF_6 を電解液の溶質とする比較例4の電池Uと、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を電解液の溶質とする比較例6の電池Wとを比較すると、初期放電容量が電池Wの方が高いことが分かる。これは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ は LiPF_6 のようにHFのような強酸を発生しないために、比較例4の電池Uのような「ガス噛み」に起因する硬化むら12aの発生を緩和できたためと考えられる。しかしながら、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ を電解液の溶質を用いて電解液に炭酸ガスを溶存させた実施例2の電池B、および LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ の混合溶質を用いて電解液に炭酸ガスを溶存させた実施例3の電池Cと、比較例6の電池Wとを比較すると、電池B、Cの方が初期放電容量が高いことが分かる。

【0066】これは、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ は LiPF_6 のようにHFのような強酸を発生しないが、HFよりも弱い酸を発生することが知られており、この弱い酸により鎖状カーボネートの分解が起こってガスを発生する。このため、電池Wにおいては、「ガス噛み」に起因する硬化むら12aを発生して、初期放電容量が低下したと考えられる。一方、電池B、Cにおいては、上述した理由により「ガス噛み」に起因する硬化むら12aの発生が防止されて、初期放電容量が低下しなかったと考えられる。このことから、特に、HFのような強酸を発生させる頻度が高い LiPF_6 を溶質として用いる電解液に炭酸ガスを溶存させると、硬化むらを防止する効果を十分に発揮させることが可能となつて、有効であるとい
うことができる。

【0067】(5) 熱重合性高分子材料の必要性

ポリマー材料としてPVDfを用いた、比較例7の電池Xと比較例8の電池Yにおいては、いずれの電池も600mAhの設計容量に対して、電池作製上の誤差程度しか差異が生じていないことが分かる。このことは、電解液中に炭酸ガスが溶存しているか否に関わらず、即ち、電極表面に炭酸リチウムの皮膜が形成されているか否かに関わらず、電池性能を十分に引き出していることを示している。解休した負極においては、ポリマーも均一に硬化されていて、均一に充電されていることが分つた。

【0068】これは、PVDfは熱重合性の高分子材料でないため、電解液中にPVDfを添加すると電解液の粘度が上昇する。しかしながら、粘度が上昇しても流動性を維持しているため、ゲル化の過程でガスが発生しても、発生したガスは電極間に留まることなく、完全にゲル化するまでには電極間から抜け出るようになる。このため、電解液中に炭酸ガスが溶存していなくても、溶存しても同じような結果になったと考えられる。このこと

から、電解液中に炭酸ガスを溶存させる効果を発揮させるためには、熱重合性のモノマー材料を用いた場合において、有効であるといえる。なお、熱重合性のモノマー材料としては、末端基がアクリレートであるものが好ましい。

【0069】(6) マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを混合した混合正極活物質を用いた場合の炭酸ガス溶存の効果

マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを混合した混合正極活物質(質量比で1:1)を用いた、実施例4の電池Dと比較例9の電池Zとを比較すると、初期放電容量は電池Dの方が電池Zよりも16mAhだけ向上していることが分かる。このことは、正極中に酸分に対して敏感に反応するマンガン酸リチウムが含有されていると、このマンガン酸リチウムが電解液の分解に関与するため、電解液中に炭酸ガスを溶存させる効果を発揮したためと考えられる。なお、マンガン酸リチウムの含有量が少なすぎると、炭酸ガスを溶存させる効果を発揮させることができないため、マンガン酸リチウムの含有量は、混合正極活物質の質量に対して10質量%以上、好ましくは30質量%以上とするのが望ましい。

【0070】(7) 炭酸ガスの電解液中への溶存方法の差異

さらに、炭酸ガスの雰囲気で注液した後、窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気中含浸した実施例1の電池Aと、窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で注液した後、炭酸ガスの雰囲気中含浸した実施例5の電池Eと、予め炭酸ガスを溶存させた電解液を窒素ガスあるいはアルゴンガスの雰囲気で注液、含浸した実施例6の電池Fとを比較すると、いずれの電池も600mAhの設計容量に対して、電池作製上の誤差程度しか差異が生じていないことが分かる。このことは、炭酸ガスを注液時あるいは含浸時もしくは予め電解液中に溶存させても、どのような方法によっても、炭酸ガスの導入効果を奏することができるようになる。

【0071】

【発明の効果】上述したように、本発明においては、スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質として含む正極と、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒と溶質からなる電解液と、熱重合性モノマーとの組み合わせで懸案となっていた発生ガスによる重合の不均一性を、炭酸ガスを電解液に溶存させることで改善している。この結果、優れた電池性能を有する非水電解質電池を提供できるようになる。

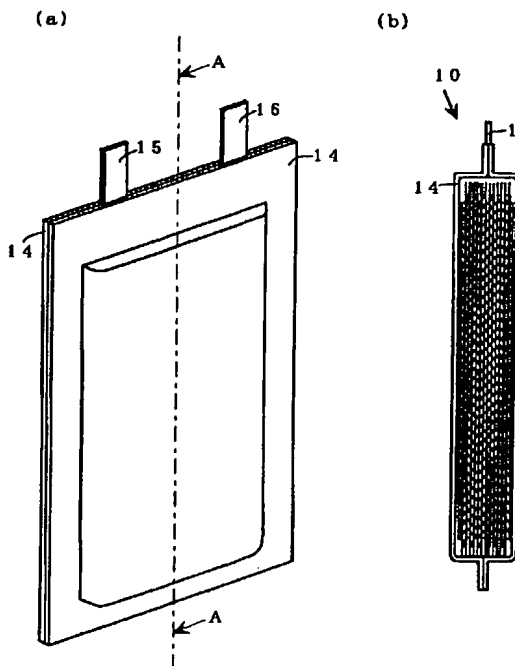
【0072】また、本発明においては、電解液に溶存した炭酸ガスは、電解液中の極性溶媒などに溶存していた酸素を追い出して熱重合するため、均一な熱重合が可能になって、均一性に優れたポリマー電解質が得られる。これは、電解液中の極性溶媒に配位した酸素が、酸素よりは配位力が強い炭酸ガスにより置換されたためと

考えられる。そして、均一性に優れたポリマー電解質を備えることにより、エネルギー密度、サイクル特性、負荷特性、温度特性が向上した非水電解質二次電池が得られるとともに、安全性に優れ、かつ高温保存時においてもガス発生が減少した非水電解質二次電池が得られるようになる。

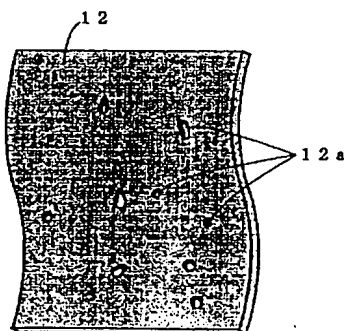
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解質電池の一例を模式的に示す図であり、図1(a)は外形形状を模式的に示す斜視図であり、図1(b)は、図1(a)のA-A断面を示す断面図である。

【図1】



【図3】



【図2】 本発明の非水電解質二次電池を作製するための工程手順の概略を示す工程図である。

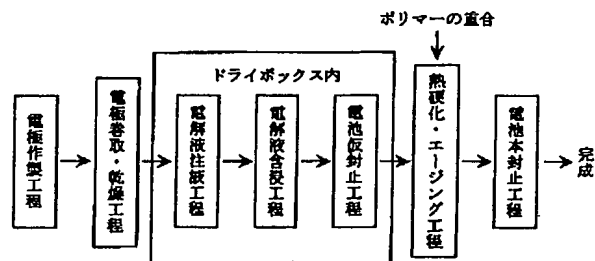
【図3】 負極の表面に形成された重合むらを模式的に示す図である。

【図4】 実施例の電池と比較例の電池の充放電サイクルと放電容量の関係を示す図である。

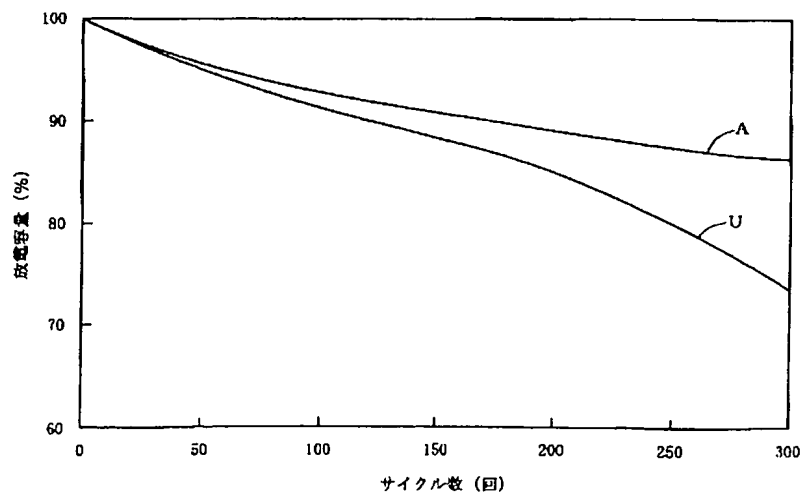
【符号の説明】

10…非水電解質二次電池、11…正極、12…負極、13…セパレータ、14…外装体、15…正極端子、16…負極端子

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 生川、訓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL07
AM00 AM03 AM05 AM07 AM16
BJ04 BJ13 BJ14 CJ02 CJ13
CJ23 CJ28 DJ08 DJ16 EJ03
5H050 AA02 AA05 AA06 AA07 AA08
BA17 CA09 CB08 DA09 DA18
EA11 FA04 FA05 FA17 GA02
GA13 GA22 GA23 GA27